

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-286920

(43)公開日 平成5年(1993)11月2日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 7 C 255/50		6917-4H		
255/54		6917-4H		
C 0 7 D 239/26		8615-4C		
C 0 9 K 19/18		7457-4H		
19/34		7457-4H		

審査請求 未請求 請求項の数3(全 9 頁)

(21)出願番号 特願平4-118153

(22)出願日 平成4年(1992)4月10日

(71)出願人 000108030

セイミケミカル株式会社

神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎3丁目2番10号

(72)発明者 橘 多聞

神奈川県茅ヶ崎市本村3-17-1

(72)発明者 井上 寛治

神奈川県茅ヶ崎市松林3-7-22

(74)代理人 弁理士 泉名 謙治

(54)【発明の名称】 ジフルオロシアノ化合物、液晶組成物及び液晶電気光学素子

(57)【要約】

【構成】一般式(1)

$R-A-C\equiv C-PhF_2CN$

(式中、A は1,4-ジ置換フェニレン基等であり、 $-PhF_2CN$ は3,5-ジフルオロ-4-シアノ-1-置換フェニル基であり、R は水素原子あるいは炭素数1~10のアルキル基、アルコキシ基等を示す)で表されるジフルオロシアノ化合物。

【効果】この化合物は、液晶組成物として使用した場合、しきい値電圧を低下させ、低電圧駆動が可能であり、化学的にも安定な液晶組成物を構成させる。

1, 3, 15

【特許請求の範囲】

【請求項1】一般式(1)



(式中、Aは置換基として1個もしくは2個以上のハロゲン原子もしくはメチル基を有していてもよい、1,4-ジ置換フェニレン基であり、この基中に存在する1個もしくは2個以上のCH基は窒素原子に置換されていてもよく、-PhF₂CNは3,5-ジフルオロ-4-シアノ-1-置換フェニル基であり、Rは水素原子あるいは炭素数1~10のアルキル基を示し、アルキル基の場合には、その基中に存在する1個もしくは2個以上の水素原子はフッ素原子に置換されていてもよく、また、炭素-炭素結合間あるいはこの基と環との間の炭素-炭素結合間に酸素原子が挿入されていてもよい。)で表されることを特徴とするジフルオロシアノ化合物。

【請求項2】請求項1の一般式(1)で示されるジフルオロシアノ化合物を含有することを特徴とする液晶組成物。

【請求項3】請求項1の一般式(1)で示されるジフルオロシアノ化合物を含有する液晶組成物を、電極付の基板間に挟持してなることを特徴とする液晶電気光学素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ジフルオロシアノ化合物及びそれを含有する液晶組成物及びそれを用いた液晶電気光学素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】液晶電気光学素子は、時計、電卓をはじめ、近年では測定器、自動車用計器、複写器、カメラ、OA機器用表示装置、家電製品用表示装置等種々の用途に使用され始めており、広い動作温度範囲、低動作電圧、高速応答性、化学的安定性等の種々の性能要求がなされている。

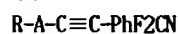
【0003】しかし、現在のところ、これらの特性を単独の材料で全て満たす材料はなく、複数の液晶、及び、非液晶の材料を混合して液晶組成物として要求性能を満たしている状態である。このため、各種特性の全てではなく、一もしくは二以上の特性に優れた液晶または非液晶の材料開発が望まれている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】液晶を用いた電気光学素子分野において用いられる液晶化合物に要求される種々の特性の中でも、低電圧で駆動でき、さらに他の液晶または非液晶との相溶性に優れ、化学的にも安定な材料を提供することは重要な課題である。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、前述の課題を解決すべく、新規な材料を提供するものであり、一般式(1)

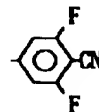


(式中、Aは置換基として1個もしくは2個以上のハロゲン原子もしくはメチル基を有していてもよい、1,4-ジ置換フェニレン基であり、この基中に存在する1個もしくは2個以上のCH基は窒素原子に置換されていてもよく、-PhF₂CNは3,5-ジフルオロ-4-シアノ-1-置換フェニル基であり、Rは水素原子あるいは炭素数1~10のアルキル基を示し、アルキル基の場合には、その基中に存在する1個もしくは2個以上の水素原子はフッ素原子に置換されていてもよく、また、炭素-炭素結合間あるいはこの基と環との間の炭素-炭素結合間に酸素原子が挿入されていてもよい。)で表されることを特徴とするジフルオロシアノ化合物、及び、そのジフルオロシアノ化合物を含有することを特徴とする液晶組成物、及び、その液晶組成物を、電極付の基板間に挟持してなることを特徴とする液晶電気光学素子を提供するものである。

【0006】なお、上記式等での-PhF₂CNは、3,5-ジフルオロ-4-シアノ-1-置換フェニル基を表しており、その構造式は以下のとおりである。

【0007】

【化1】



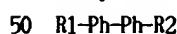
【0008】本発明の一般式(1)の化合物は、非常に大きな正の誘電異方性(Δε)を有しており、また、他の液晶材料または非液晶材料との相溶性に優れ、化学的にも安定な材料であり、液晶組成物として駆動電圧を大幅に下げるのに適した材料である。

【0009】本発明の一般式(1)の化合物は、他の液晶材料または非液晶材料と混合して液晶組成物にして使用される。それにより、低電圧での駆動が可能になる。

【0010】本発明の一般式(1)の化合物と混合して用いる他の材料としては、用途、要求性能等により異なるが、液晶材料及びそれと類似の構造を有する主成分と、必要に応じて添加される添加成分とからなる。

【0011】具体的には、高温で液晶性を示す成分、低粘性成分、他の誘電異方性を向上させる成分、屈折率異方性を調整する成分、コレステリック性を示す成分、2色性を示す成分、導電性を付与する成分、その他各種添加剤等がある。

【0012】本発明の化合物と混合して用いる材料としては、例えば以下のようなものがある。なお、以下の式でのR₁、R₂はアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基等の基を表わし、-Phは1,4-ジ置換フェニレン基、-Cyはトランス-1,4-ジ置換シクロヘキシレン基を表す。

【0013】R₁-Cy-Cy-R₂

R1-Cy-COO-Ph-R2
 R1-Ph-COO-Ph-R2
 R1-Cy-CH=CH-Ph-R2
 R1-Ph-CH=CH-Ph-R2
 R1-Cy-CH2CH2-Ph-R2
 R1-Ph-CH2CH2-Ph-R2
 R1-Ph-N=N-Ph-R2
 R1-Ph-NON-Ph-R2
 R1-Cy-COS-Ph-R2
 R1-Cy-Ph-Ph-R2
 R1-Cy-Ph-Ph-Cy-R2
 R1-Ph-Ph-Ph-R2
 R1-Cy-COO-Ph-Ph-R2
 R1-Cy-Ph-COO-Ph-R2
 R1-Cy-COO-Ph-COO-Ph-R2
 R1-Ph-COO-Ph-COO-Ph-R2
 R1-Ph-COO-Ph-OCO-Ph-R2

【0014】なお、これらの化合物は単なる例示にすぎなく、環構造もしくは末端基の水素原子のハロゲン原子、シアノ基、メチル基等への置換、シクロヘキサン環、ベンゼン環の他の六員環、五員環、例えば、ピリジン環、ジオキサン環等への置換、環の間の結合基の変更等が可能であり、所望の性能に合わせて種々の材料が選択使用されればよい。

【0015】本発明の組成物は、液晶組成物として、液晶セルに注入する等して、電極付の基板間に挟持されて液晶電気光学素子とされる。そして、ツイストネマチック(TN)方式、ゲスト・ホスト(GH)方式、動的散乱方式、フェーズチェンジ方式、DAP方式、二周波駆動方式、強誘電性液晶表示方式等種々のモードで使用することができる。

【0016】代表的な液晶セルとしては、TN型液晶電気光学素子がある。なお、ここで液晶電気光学素子と表現しているのは、表示用途以外、例えば、調光窓、光シャッター、偏光変換素子等にも使用できることを明らかにしているためである。

【0017】プラスチック、ガラス等の基板上に、必要に応じてSiO₂、Al₂O₃等のアンダーコート層やカラーフィルター層を形成し、In₂O₃-SnO₂(ITO)、SnO₂等の電極を設け、パターニングした後、必要に応じてポリイミド、ポリアミド、SiO₂、Al₂O₃等のオーバーコート層を形成し、配向処理し、これにシール材を印刷し、電極面が相対向するように配して周辺をシールし、シール材を硬化して空セルを形成する。

【0018】この空セルに、本発明の化合物を含む組成物を注入し、注入口を封止剤で封止して液晶セルを構成する。この液晶セルに必要に応じて偏光板、カラー偏光板、光源、カラーフィルター、半透過反射板、反射板、導光板、紫外線カットフィルター等を積層する、文字、図形等を印刷する、ノングレア加工する等して液晶電気

光学素子とする。

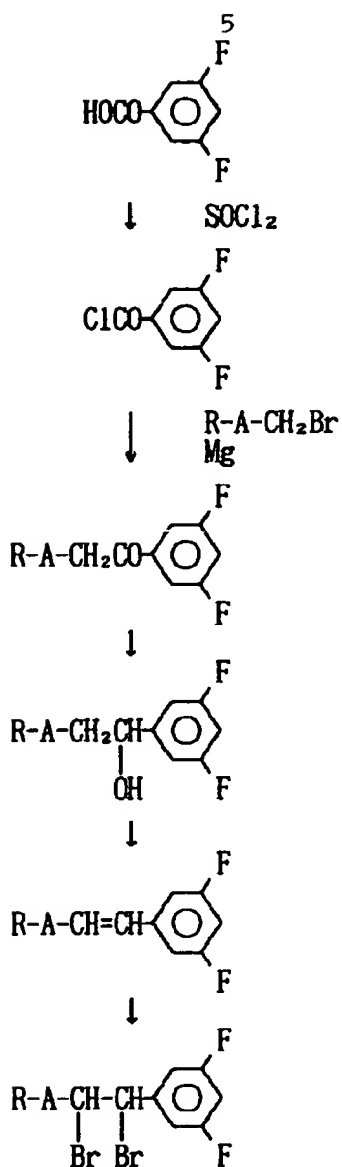
【0019】なお、上述の説明は、液晶電気光学素子の基本的な構成及び製法を示したにすぎなく、例えば2層電極を用いた基板、2層の液晶層を形成した2層液晶セル、TFT、MIM等の能動素子を形成したアクティブマトリクス基板を用いたアクティブマトリクス素子等、種々の構成のものが使用できる。

【0020】さらに、前記したTN型以外のモード、即ち、高ツイスト角のスーパーツイストネマチック(STN)型液晶電気光学素子や、多色性色素を用いたGH型液晶電気光学素子、強誘電性液晶電気光学素子等にも使用できる。また、電氣的にではなく、熱による書き込みをするタイプのものに用いることもできる。

【0021】本発明の一般式(1)の化合物は、例えば、次の方法に従って製造される。なお、各式中、R、Aに關しては、夫々前記の意味を持つ。

【0022】

【化2】



(2)

(3)

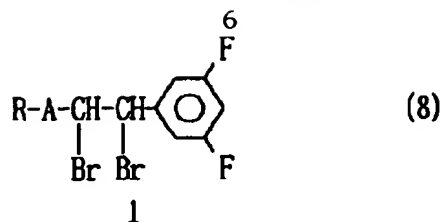
(4)

(5)

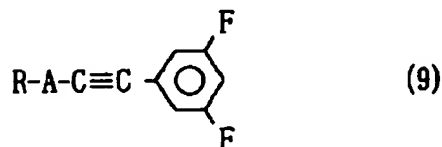
(6)

(7)

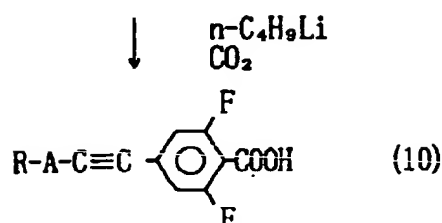
(8)



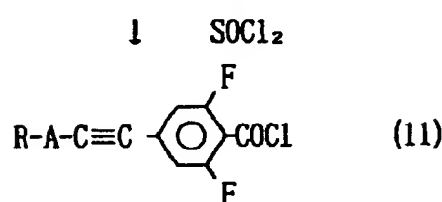
(8)



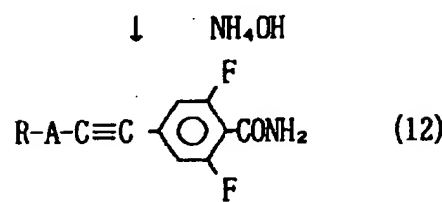
(9)



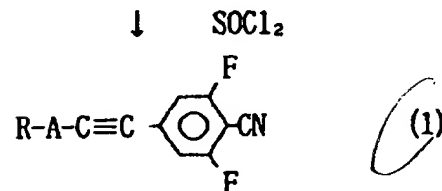
(10)



(11)



(12)



(1)

【0023】

【化3】

【0024】即ち、3,5-ジフルオロ安息香酸(2)を、塩化チオニルのごとき塩素化剤を用いて酸塩化物(3)とし、この式(3)の化合物に、式(4)の臭素化物とマグネシウムより調製したグリニヤール試薬を反応させることにより、式(5)の化合物を得る。

【0025】この式(5)の化合物を水素化リチウムアルミニウムのごとき還元剤により還元し、アルコール化合物(6)とし、この式(6)の化合物を硫酸水素カリウムのごとき脱水剤により脱水し、式(7)の化合物を得る。この式(7)の化合物に臭素を付加させ、ジプロマイド(8)とし、次いで1,5-ジアザビシクロ〔5.4.0〕ウンデセン-5のごとき塩基を用いて脱臭化水素を行い、式(9)の化合物を得る。

【0026】この式(9)の化合物にn-ブチルリチウムを

7

反応させ、炭酸ガスで処理することによりカルボン酸(10)とする。この式(10)の化合物に塩化チオニルのごとき塩素化剤を反応させ酸塩化物(11)とし、この式(11)の化合物にアンモニアを反応させ酸アミド(12)としたものに、塩化チオニルのごとき脱水剤を反応させることにより、目的とする一般式(1)の化合物が得られる。

【0027】なお、この製造法は単なる例示にすぎなく、種々の製造方法が使用できる。

【0028】

【実施例】以下、実施例により、本発明を具体的に説明する。

実施例1

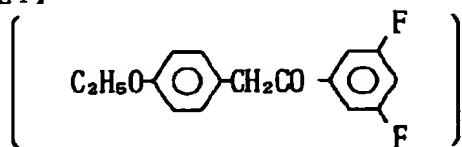
3,5-ジフルオロ安息香酸47.4g(0.300mol)に、四塩化炭素190ml、及び塩化チオニル80mlを加え、3時間加熱還流した後、溶媒及び過剰の塩化チオニルを留去し、残渣として3,5-ジフルオロ安息香酸クロリドを得た。

【0029】この化合物と無水テトラヒドロフラン500mlとの混合物を-50℃に冷却し、これにp-エトキシベンジルブロマイド64.5g(0.300mol)と削り状マグネシウム7.65g(0.315mol)より、無水テトラヒドロフラン300ml中、室温において調製したグリニヤール試薬を、-50℃で1時間を要して滴下し、さらに同温度で3時間撹拌した。次いでこの反応液に10%希塩酸500mlを加え、トルエンにて抽出し、水洗、乾燥の後トルエンを留去し、エタノールにより再結晶を行い、下記化合物34.8g(0.126mol)を得た。

$C_2H_5O-Ph-CH_2CO-PhF_2$

【0030】

【化4】



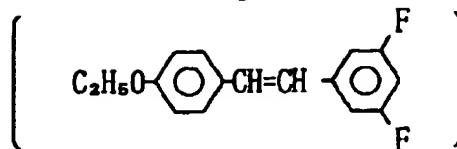
【0031】この化合物を無水テトラヒドロフラン200mlに溶解した溶液を、水素化リチウムアルミニウム5.26g(0.139mol)と無水テトラヒドロフラン140mlの混合溶液に滴下し、室温で15時間撹拌した。これに、10%希塩酸200mlを加え、トルエンにて抽出し、水洗、乾燥の後、溶媒を留去した。得られた化合物を、トルエン400mlに溶解し、硫酸水素カリウム4.29g(0.0315mol)を加え、3時間加熱還流した。冷却後、水洗を行い、乾燥、溶媒留去の後、減圧蒸留を行い下記エチレン化合物25.3g(0.0970mol)を得た。

$C_2H_5O-Ph-CH=CH-PhF_2$

【0032】

【化5】

8

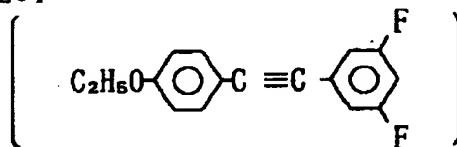


【0033】この化合物をジクロロエタン200mlに溶解し、室温で臭素17.1g(0.107mol)を滴下した。室温で1時間撹拌した後、溶媒を留去し、得られた化合物を、N,N-ジメチルホルムアミド400mlに溶解し、1,5-ジアザビシクロ[5,4,0]ウンデセン-5 32.5g(0.214mol)を加え、20時間加熱還流した。冷却後、水800mlを加え、トルエンにて抽出し、水洗、乾燥の後トルエンを留去し、エタノールにより再結晶を行い、下記トラン化合物17.0g(0.0660mol)を得た。

$C_2H_5O-Ph-C \equiv C-PhF_2$

【0034】

【化6】

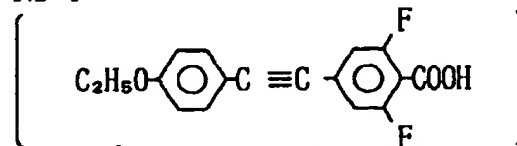


【0035】この化合物10.0g(0.0387mol)を無水テトラヒドロフラン80mlに溶解したものを-50℃に冷却し、これにn-ブチルリチウムのヘキサン溶液24.8g(n-ブチルリチウム0.0581mol相当)を-50℃で1時間を要して滴下した。同温度で1時間撹拌した後、炭酸ガスを-50℃で2時間吹き込み、徐々に室温に戻した後、希塩酸60mlを加え、トルエンにて抽出し、水洗、乾燥後、トルエンを留去し、トルエン-テトラヒドロフラン混合溶媒により再結晶を行い、下記トラン化合物8.42g(0.0279mol)を得た。

$C_2H_5O-Ph-C \equiv C-PhF_2COOH$

【0036】

【化7】



【0037】この化合物に、四塩化炭素32ml、及び塩化チオニル3mlを加え、3時間加熱還流した。溶媒及び過剰の塩化チオニルを留去し、得られた化合物をトルエン50mlに溶解した溶液を、5℃に冷却したトルエン30ml及び濃アンモニア水8mlの混合液中に滴下し、析出した白色結晶を濾取し、水洗の後乾燥させた。

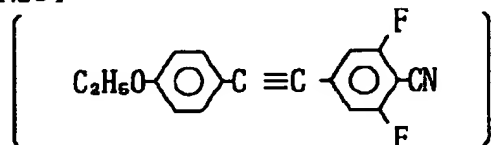
【0038】この白色結晶にトルエン100ml、p-トルエンスルホン酸クロライド8.0g(0.042mol)及び、ピリジン6.6g(0.084mol)を加え、17時間加熱還流した。反応混合物を室温に戻した後、水100mlを加えトルエンにて抽出

し、5%希塩酸、水、5%水酸化ナトリウム水溶液、水の順に洗浄、乾燥の後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにかけ、溶媒除去後、エタノールにより2回再結晶を行い、目的とする下記化合物5.47g(0.0193mol)を得た。融点 114.5°C

$C_{21}H_{50}-Ph-C \equiv C-PhF_2CN$

【0039】

【化8】



【0040】この化合物のIRスペクトル(KBr錠)を図1に示す。

【0041】同様にして、p-エトキシベンジルブロマイドに代え、対応するp-置換ベンジルブロマイド等を用いることにより、以下に示すような化合物が合成できる。なお、以下の説明も含め、-Phは1,4-ジ置換フェニレン基、-PhF₂CNは4-シアノ-3,5-ジフルオロフェニル基を

夫々表す。

【0042】 $H-Ph-C \equiv C-PhF_2CN$

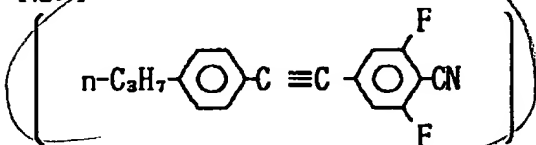
$CH_3-Ph-C \equiv C-PhF_2CN$

$C_2H_5-Ph-C \equiv C-PhF_2CN$

$n-C_3H_7-Ph-C \equiv C-PhF_2CN$

【0043】

【化9】



【0044】融点 83.9°C、この化合物のIRスペクトル(KBr錠)を図2に示す。

【0045】 $n-C_4H_9-Ph-C \equiv C-PhF_2CN$

$n-C_5H_{11}-Ph-C \equiv C-PhF_2CN$

$n-C_6H_{13}-Ph-C \equiv C-PhF_2CN$

$n-C_7H_{15}-Ph-C \equiv C-PhF_2CN$

$n-C_8H_{17}-Ph-C \equiv C-PhF_2CN$

$n-C_9H_{19}-Ph-C \equiv C-PhF_2CN$

$n-C_{10}H_{21}-Ph-C \equiv C-PhF_2CN$

【0046】 $CH_3O-Ph-C \equiv C-PhF_2CN$

$C_2H_5O-Ph-C \equiv C-PhF_2CN$

$n-C_3H_7O-Ph-C \equiv C-PhF_2CN$

$n-C_4H_9O-Ph-C \equiv C-PhF_2CN$

$n-C_5H_{11}O-Ph-C \equiv C-PhF_2CN$

$n-C_6H_{13}O-Ph-C \equiv C-PhF_2CN$

$n-C_7H_{15}O-Ph-C \equiv C-PhF_2CN$

$n-C_8H_{17}O-Ph-C \equiv C-PhF_2CN$

$n-C_9H_{19}O-Ph-C \equiv C-PhF_2CN$

【0047】 $CH_3OCH_2-Ph-C \equiv C-PhF_2CN$

$CH_3OCH_2CH_2-Ph-C \equiv C-PhF_2CN$

$CH_3OCH_2CH_2O-Ph-C \equiv C-PhF_2CN$

$CH_3OCH_2CH_2CH_2-Ph-C \equiv C-PhF_2CN$

【0048】 $CF_3-Ph-C \equiv C-PhF_2CN$

$CF_3O-Ph-C \equiv C-PhF_2CN$

$n-C_3F_7O-Ph-C \equiv C-PhF_2CN$

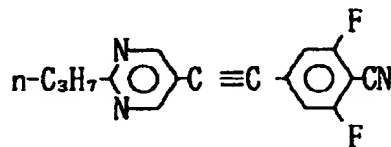
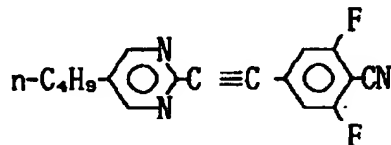
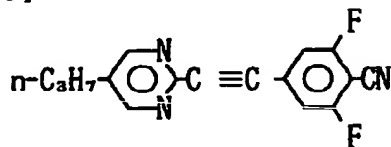
$CF_3CH_2O-Ph-C \equiv C-PhF_2CN$

$CF_3CH_2CH_2-Ph-C \equiv C-PhF_2CN$

10 $CF_3CH_2CH_2O-Ph-C \equiv C-PhF_2CN$

【0049】

【化10】



【0050】実施例2

30 メルク社製液晶組成物「ZLI-1565」の透明点(N-I)は85.9°Cであった。これをITO電極付基板上に酸化ケイ素のコート層を形成し、ラビング処理した基板間に挟持するようにして、基板間隙 8μmの液晶セルを作成した。

【0051】この液晶セルの25°Cにおけるしきい値電圧を測定したところ、2.34Vであった。この液晶組成物95wt%に、本発明の実施例1の化合物($C_{21}H_{50}-Ph-C \equiv C-PhF_2CN$)を5wt%添加したところ、組成物の透明点(N-I)は82.7°Cとなり、しきい値電圧は2.04Vに低下し、

40 駆動電圧を大幅に低下させることができた。

【0052】

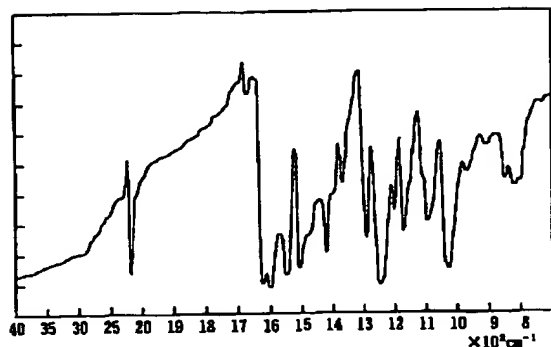
【発明の効果】以上のごとく、本発明は新規な一般式(1)のジフルオロシアノ化合物、及び、その化合物を含む液晶組成物、及び、その液晶組成物を電極付の基板間に挟持した液晶電気光学素子を提供することにより、低電圧での駆動が可能であり、化学的にも安定な液晶組成物を構成せうる効果を生ずる優れたものである。

【図面の簡単な説明】

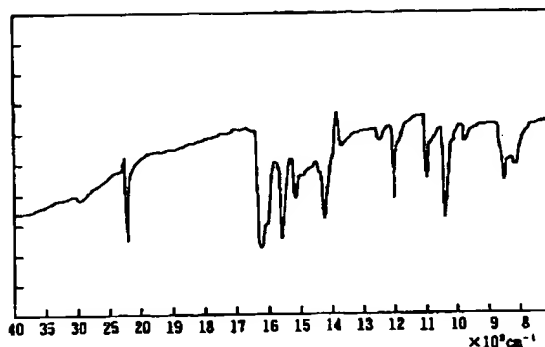
50 【図1】本発明の実施例の化合物のIRスペクトル図。

【図2】本発明の実施例の化合物のIRスペクトル図。

【図1】



【図2】



【手続補正書】

【提出日】平成4年9月30日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項1

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項1】一般式(1)



(式中、Aは置換基として1個もしくは2個以上のハロゲン原子もしくはメチル基を有していてもよい、1,4-ジ置換フェニレン基であり、この基中に存在する1個もしくは2個以上のCH基は窒素原子に置換されていてもよく、-PhF₂CNは3,5-ジフルオロ-4-シアノ-1-置換フェニル基であり、Rは水素原子あるいは炭素数1~10のアルキル基を示し、アルキル基の場合には、その基中に存在する1個もしくは2個以上の水素原子はフッ素原子に置換されていてもよく、また、炭素-炭素結合間あるいはこの基と環との間の炭素-炭素結合間に酸素原子が挿入されていてもよい。)で表されることを特徴とするジフルオロシアノ化合物。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0005

【補正方法】変更

【補正内容】

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、前述の課題を解決すべく、新規な材料を提供するものであり、一般式(1)



(式中、Aは置換基として1個もしくは2個以上のハロゲン原子もしくはメチル基を有していてもよい、1,4-ジ置

換フェニレン基であり、この基中に存在する1個もしくは2個以上のCH基は窒素原子に置換されていてもよく、-PhF₂CNは3,5-ジフルオロ-4-シアノ-1-置換フェニル基であり、Rは水素原子あるいは炭素数1~10のアルキル基を示し、アルキル基の場合には、その基中に存在する1個もしくは2個以上の水素原子はフッ素原子に置換されていてもよく、また、炭素-炭素結合間あるいはこの基と環との間の炭素-炭素結合間に酸素原子が挿入されていてもよい。)で表されることを特徴とするジフルオロシアノ化合物、及び、そのジフルオロシアノ化合物を含有することを特徴とする液晶組成物、及び、その液晶組成物を、電極付の基板間に挟持してなることを特徴とする液晶電気光学素子を提供するものである。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

【補正内容】

【0006】なお、上記式等での-PhF₂CNは、3,5-ジフルオロ-4-シアノ-1-置換フェニル基を表しており、その構造式は以下のとおりである。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正内容】

【0012】本発明の化合物と混合して用いる材料としては、例えば以下のようなものがある。なお、以下の式でのR₁、R₂はアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基等の基を表わし、-Ph-は1,4-ジ置換フェニレン基、-Cy-はトランス-1,4-ジ置換シクロヘキシレン基を表す。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正内容】

【0013】R₁-Cy-Cy-R₂R₁-Cy-Ph-R₂R₁-Ph-Ph-R₂R₁-Cy-COO-Ph-R₂R₁-Ph-COO-Ph-R₂R₁-Cy-CH=CH-Ph-R₂R₁-Ph-CH=CH-Ph-R₂R₁-Cy-CH₂CH₂-Ph-R₂R₁-Ph-CH₂CH₂-Ph-R₂R₁-Ph-N=N-Ph-R₂R₁-Ph-NON-Ph-R₂R₁-Cy-COS-Ph-R₂R₁-Cy-Ph-Ph-R₂R₁-Cy-Ph-Ph-Cy-R₂R₁-Ph-Ph-Ph-R₂R₁-Cy-COO-Ph-Ph-R₂R₁-Cy-Ph-COO-Ph-R₂R₁-Cy-COO-Ph-COO-Ph-R₂R₁-Ph-COO-Ph-COO-Ph-R₂R₁-Ph-COO-Ph-OCO-Ph-R₂

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

【補正方法】変更

【補正内容】

【0017】プラスチック、ガラス等の基板上に、必要に応じてSiO₂、Al₂O₃等のアンダーコート層やカラーフィルター層を形成し、In₂O₃-SnO₂(ITO)、SnO₂等の電極を設け、パターニングした後、必要に応じてポリイミド、ポリアミド、SiO₂、Al₂O₃等のオーバーコート層を形成し、配向処理し、これにシール材を印刷し、電極面が相対向するように配して周辺をシールし、シール材を硬化して空セルを形成する。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

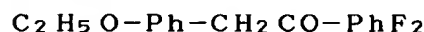
【補正対象項目名】0029

【補正方法】変更

【補正内容】

【0029】この化合物と無水テトラヒドロフラン500mlとの混合物を-50℃に冷却し、これにp-エトキシベンジルブロマイド64.5g(0.300mol)と削り状マグネシウム7.65g(0.315mol)より、無水テトラヒドロフラン300ml中、室温において調製したグリニヤール試薬を、-50℃で1時間を要して滴下し、さらに同温度で3時間攪拌した。次いでこの反応液に10%希塩酸500mlを加え、トル

エンにて抽出し、水洗、乾燥の後トルエンを留去し、エタノールにより再結晶を行い、下記化合物34.8g(0.126mol)を得た。



【手続補正8】

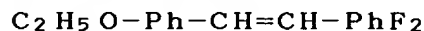
【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0031

【補正方法】変更

【補正内容】

【0031】この化合物を無水テトラヒドロフラン200mlに溶解した溶液を、水素化リチウムアルミニウム5.26g(0.139mol)と無水テトラヒドロフラン140mlの混合溶液に滴下し、室温で15時間攪拌した。これに、10%希塩酸200mlを加え、トルエンにて抽出し、水洗、乾燥の後、溶媒を留去した。得られた化合物を、トルエン400mlに溶解し、硫酸水素カリウム4.29g(0.0315mol)を加え、3時間加熱還流した。冷却後、水洗を行い、乾燥、溶媒留去の後、減圧蒸留を行い下記エチレン化合物25.3g(0.0970mol)を得た。



【手続補正9】

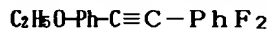
【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0033

【補正方法】変更

【補正内容】

【0033】この化合物をジクロロエタン200mlに溶解し、室温で臭素17.1g(0.107mol)を滴下した。室温で1時間攪拌した後、溶媒を留去し、得られた化合物を、N,N-ジメチルホルムアミド400mlに溶解し、1,5-ジアザビシクロ〔5,4,0〕ウンデセン-5 32.5g(0.214mol)を加え、20時間加熱還流した。冷却後、水800mlを加え、トルエンにて抽出し、水洗、乾燥の後トルエンを留去し、エタノールにより再結晶を行い、下記トラン化合物17.0g(0.0660mol)を得た。



【手続補正10】

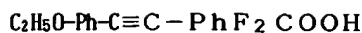
【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0035

【補正方法】変更

【補正内容】

【0035】この化合物10.0g(0.0387mol)を無水テトラヒドロフラン80mlに溶解したものを-50℃に冷却し、これにn-ブチルリチウムのヘキサン溶液24.8g(n-ブチルリチウム0.0581mol相当)を-50℃で1時間を要して滴下した。同温度で1時間攪拌した後、炭酸ガスを-50℃で2時間吹き込み、徐々に室温に戻した後、希塩酸60mlを加え、トルエンにて抽出し、水洗、乾燥後、トルエンを留去し、トルエン-テトラヒドロフラン混合溶媒により再結晶を行い、下記トラン化合物8.42g(0.0279mol)を得た。



【手続補正11】

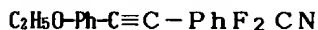
【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0038

【補正方法】変更

【補正内容】

【0038】この白色結晶にトルエン100ml、*p*-トルエンスルホン酸クロライド8.0g(0.042mol)及び、ピリジン6.6g(0.084mol)を加え、17時間加熱還流した。反応混合物を室温に戻した後、水100mlを加えトルエンにて抽出し、5%希塩酸、水、5%水酸化ナトリウム水溶液、水の順に洗浄、乾燥の後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにかけ、溶媒除去後、エタノールにより2回再結晶を行い、目的とする下記化合物5.47g(0.0193mol)を得た。融点 114.5℃



【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0041

【補正方法】変更

【補正内容】

【0041】同様にして、*p*-エトキシベンジルブロマイドに代え、対応する*p*-置換ベンジルブロマイド等を用いることにより、以下に示すような化合物が合成できる。なお、以下の説明も含め、-Ph-は1,4-ジ置換フェニル基、-PhF₂CNは4-シアノ-3,5-ジフルオロフェニル基を夫々表す。

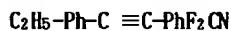
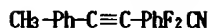
【手続補正13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0042

【補正方法】変更

【補正内容】



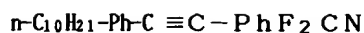
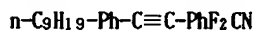
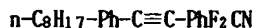
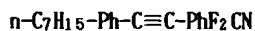
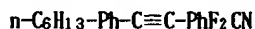
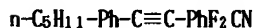
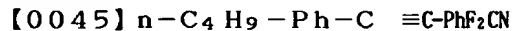
【手続補正14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0045

【補正方法】変更

【補正内容】



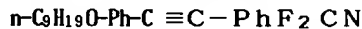
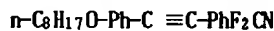
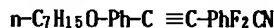
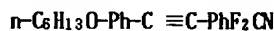
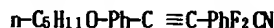
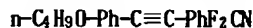
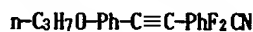
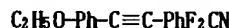
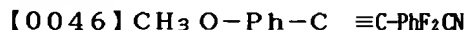
【手続補正15】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0046

【補正方法】変更

【補正内容】



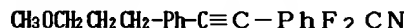
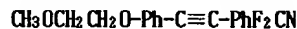
【手続補正16】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0047

【補正方法】変更

【補正内容】



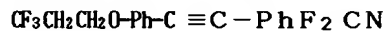
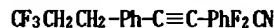
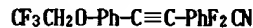
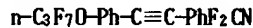
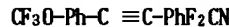
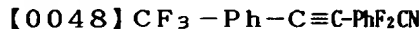
【手続補正17】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0048

【補正方法】変更

【補正内容】



【手続補正18】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0051

【補正方法】変更

【補正内容】

【0051】この液晶セルの25℃におけるしきい値電圧を測定したところ、2.34Vであった。この液晶組成物95wt%に、本発明の実施例1の化合物($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{PhF}_2\text{CN}$)を5wt%添加したところ、組成物の透明点(N-1)は82.7℃となり、しきい値電圧は2.04Vに低下し、駆動電圧を大幅に低下させることができた。